Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

„Ueber Kondensationen von Chinaldin und Lepidin mit einigen Aldehyden".

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Mittwoch, den 18. März 1903, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Karl Loew.

Opponenten:

Dr. phil. **Carl Renz**,

Dr. phil. **Otto Ollendorff**.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1903.

Meiner lieben Mutter

in herzlicher Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1901/02, im Sommersemester 1902 und im Wintersemester 1902/03 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung bei Ausführung derselben, sowie für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliche Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch den Herren

Prof. Dr. M. Scholtz

und

Privatdozent Dr. W. Herz

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu ganz besonderem, grossem Danke fühle ich mich

Herrn Prof. Dr. C. Hintze

verpflichtet. Das ausserordentliche Wohlwollen, die Anregung und Förderung während meiner ganzen Studienzeit werden mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

Ebenso spreche ich

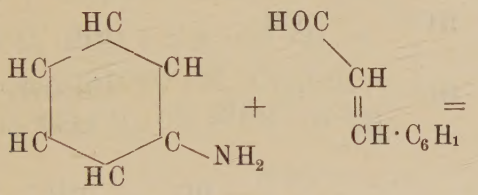
Herrn Dr. G. Baumann

für das rege Interesse, das er mir stets bewies, sowie für seine Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen herzlichsten, wärmsten Dank aus.

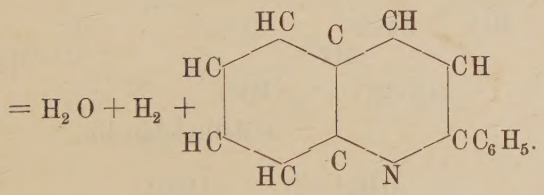
Im Jahre 1834 hat Runge[1]) im Steinkohlentheer verschiedene Körper, darunter auch das Leukol aufgefunden, das wie später von A. W. v. Hofmann[2]) nachgewiesen wurde mit dem Chinolin identisch ist.

Seit dieser Zeit wurden zahlreiche Synthesen des Chinolins ausgeführt.

So vereinigen sich nach Döbner und v. Miller[3]) ungesättigte Aldehyde aus der Reihe des Acroleïns mit primären Aminen zu Chinolinen unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff:



Phenylacroleïn (Zimmtaldehyd.)



α-Phenylchinolin.

---

[1]) Pogg. Ann. 31, 65 u. 213. 32, 308 u. 328.

[2]) Ann. 47, 37, 53, 427.

[3]) B. 16, 1664.

Das Verfahren ist jedoch keineswegs auf die ungesättigten Aldehyde als Ausgangsmaterial beschränkt; es eignen sich vielmehr alle gesättigten Aldehyde, welche vermöge ihrer Struktur sich zu Aldolen oder Acroleïnen kondensieren können, also alle Aldehyde von der allgemeinen Formel:

$$R \cdot CH_2 CHO.$$

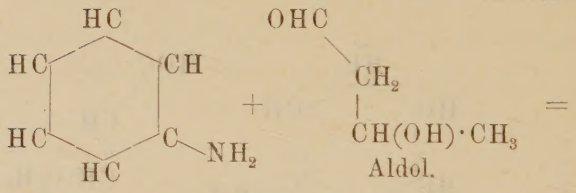
In diesen Fällen findet ein doppelter Kondensationsprozess statt; je zwei Moleküle des gesättigten Aldehyds vereinigen sich zu einem Aldol- oder Acroleïumolekül und dieses erzeugt mit einem Molekül des Amins den Chinolinkern:

$$2CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO =$$

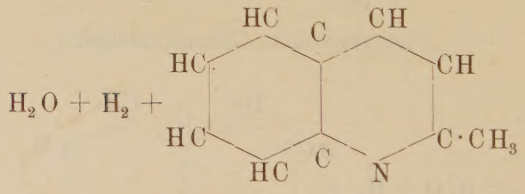
Acetaldehyd — Aldol.

$$= CH_3 \cdot CH = CHCHO + H_2O.$$

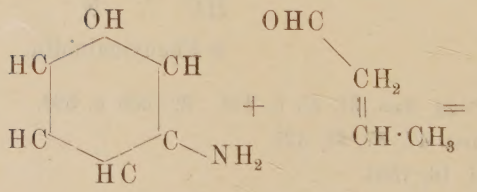
Crotonaldehyd.



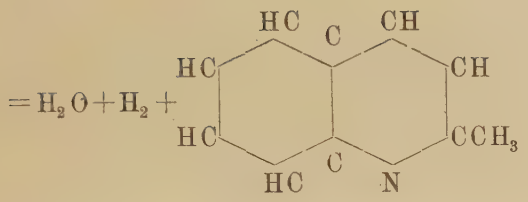
Aldol.



α-Methylchinolin.



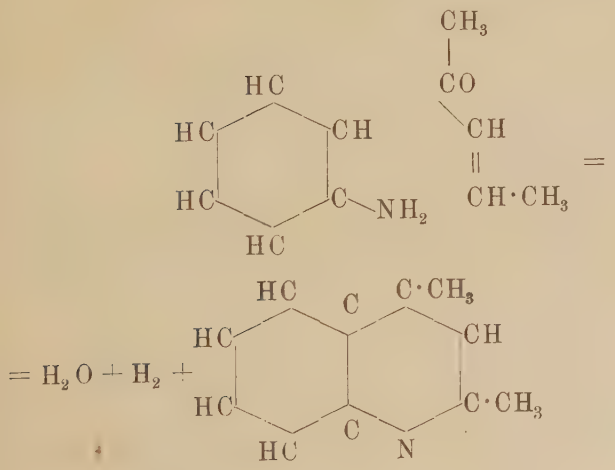
Crotonaldehyd.



Den eben beschriebenen Synthesen von Döbner und v. Miller schliessen sich Untersuchungen von C. Beyer an.

Unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff kondensieren sich bei den Synthesen von Döbner und Miller ungesättigte Aldehyde, bei den Synthesen C. Beyer's ungesättigte Ketone mit primären aromatischen Aminen; in beiden Fällen bilden meistens nicht die ungesättigten Verbindungen in fertigem Zustande das Ausgangsmaterial, sondern man erzeugt sie im Laufe des Prozesses durch die Aldolkondensation zwischen einem Molekül Aldehyd und einem Molekül Keton beziehungsweise zwischen 2 Molekülen Aldehyd:

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 =$$
$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 =$$
$$H_2O + CH_3 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_3.$$



Die Darstellung des α - γ - Dimethylchinolins nach C. Beyer[1]) geschieht in folgender Weise: Man sättigt ein Gemisch von Paraldehyd und Aceton mit trockenem Salzsäuregas und giebt nach 1—2tägigem Stehen ein Gemenge von Anilin und rauchender Salzsäure hinzu. Die Masse erhitzt man einige Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, verdünnt mit Wasser, treibt die Kondensationsprodukte des Acetons ab, macht alkalisch und destilliert die Basen über. Zu dem in Alkohol gelösten Basengemisch setzt man solange alkoholische Pikrinsäure, solange ein Niederschlag entsteht, welchen man absaugt. Durch Zersetzung des Pikrates mit heisser Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf erhält man in guter Ausbeute α-γ-Dimethylchinolin.

Von weiteren Synthesen des Chinolins sei zunächst eine von Königs[1]) erwähnt. Königs unterwarf das Acroleïnanilin der trockenen Destillation und erhielt auf diese Weise Chinolin. Die Ausbeuten bei dieser Methode waren schlechte. Um dieselben zu verbessern, verwendete Königs nicht fertiges Acroleïnanilin, sondern erhitzte ein Gemisch von Glycerin, konzertrierter Schwefelsäure und Anilin auf 180° bis 190°. Das aus den beiden erstgenannten Verbindungen entstandene Acroleïn wirkt auf das vorhandene Anilin ein. Als die berühmteste Synthese des Chinolins kann die von Skraup[3]) ausgsführte, angesehen werden.

Von den Versuchen Graebe's üben das Alizarinblau ausgehend, erwartete Skraup, dass Nitrobenzol mit Glycerin unter Wasseraustritt reagieren:

---

[1]) J. pr. 31, 48. 33, 401. B. 18. R. 191; 19. R. 344.

[2]) Ber. 13, 911.

[3]) M. 1, 317.

[4]) B. 12, 1416.

$$C_6H_5NO_2 + C_3H_5(OH)_3 = C_9H_7N + 3H_2O + O_2$$

und Chinolin bilden werde. Da er fürchtete, dass der freiwerdende Sauerstoff die Reaktion beeinträchtigen könnte, glaubte er dem Uebelstand durch Zusatz von Anilin zu beseitigen, in der Annahme, dass das Anilin schon für sich mit Glycerin, Chinolin bilden könnte:

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_5(OH)_3 = C_9H_7N + 3H_2O + H_2.$$

Skraup hatte richtig gefolgert. Er erhielt, wenn auch in sehr geringer Menge, aus Nitrobenzol, Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure, Chinolin. Besser waren die Ausbeuten bei der Einwirkung von Anilin, Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure.

Die besten Erfolge erzielte jedoch Skraup bei gleichzeitiger Anwendung von Anilin und Nitrobenzol, indem der freiwerdende Sauerstoff durch den gebildeten Wasserstoff zum Teil reduziert wird.

Schlosser und Skraup[1]) erhielten auch durch Erhitzen von Metanitrobenzoësäure, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure, beträchtliche Mengen von Chinolin.

Eine weitere Synthese des Chinolins wurde von Lellmann und Lippert[2]) durch Anwendung von Azobenzol und Acroleïn ausgeführt.

Es haben ferner Pictet und Bunzl[3]), Pictet und Fert[4]), Friedländer[5]), Kulisch[6]), Lespieau[7]) Chinolin-Synthesen ausgeführt.

---

[1]) M. 2, 535.

[2]) Ber. 24, 2623.

[3]) Ber. 22, 1847.

[4]) Ber. 23, 1903.

[5]) Ber. 15, 2574.

[6]) M. 15, 276.

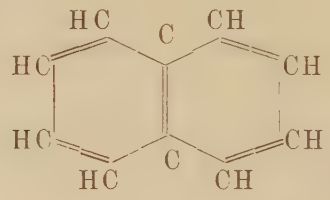
[7]) Ann. chim. phys. [7] 11, 232.

Aehnlich wie das Benzol und das Pyridin lässt sich auch das Chinolin aus seinen Derivaten darstellen.

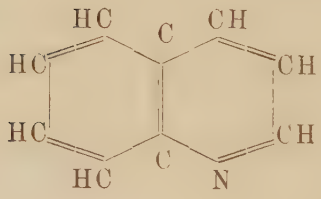
Es entsteht nach Königs[1]) bei der trocknen Destillation von Chinchoninsäure mit der 2- bis 3fachen Menge gebrannten Kalkes:

$$C_9H_6N.COOH - CO_2 = C_9H_7N.$$

Mit der Feststellung der Konstitution des Chinolins beschäftigte sich zuerst Körner. Er fasste dasselbe als ein Naphtalin auf, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, also die Kombination eines Benzolringes mit einem Pyridinring, wobei zwei benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam sind:



Naphtalin



Chinolin

Die von Körner angegebene Analogie zwischen dem Chinolin und Naphtalin wurde durch die Oxydationsprodukte der beiden Körper erhärtet.

Wird das Chinolin unter gewissen Bedingungen oxydiert, so erfolgt, unter Sprengung des Benzolkerns, die Bildung

[1]) Ber. 12, 98.

einer Pyridincarbonsäure, während das Naphtalin, unter den gleichen Bedingungen oxydiert, Phtalsäure liefert.

Die Schreibweise Körners giebt auch ein Bild von den Isomerieverhältnissen der Chinolinderivate. Nach derselben müssten, da kein Wasserstoffatom dem anderen gleichwertig ist, sieben Monosubstitutionsprodukte möglich sein, und es ist auch gelungen sieben Monocarbonsäuren des Chinolins darzustellen.

Zu den wichtigsten Homologen des Chinolins gehören wohl die Methylchinoline, und da ist es wieder das α- und γ-Methylchinolin, die näheres Interesse verdienen.

Das Chinaldin ist im Steinkohlentheer enthalten und obzwar es bereits synthetisch dargestellt war, konnte es aus demselben nicht isoliert werden. Der Grund lag in der geringen Differenz, der Siedepunkte des Chinolins (S.-P. 236°) und des Chinaldins (S.-P. 246°). Die ersten, die es aus dem Theerchinolin erhalten haben, waren Jacobsen und Reimer[1]). Sie liessen auf das Theerchinolin Phtalsäureanhydrid einwirken und erhielten auf diese Weise einen gelben Farbstoff, das Chinolingelb, der mit dem von Traub[2]) dargestellten Chinophtalon identisch war.

Die Analysenresultate liessen vermuten, dass nicht das Chinolin die Bildung des gelben Farbstoffs bewirkte, sondern ein Methylderivat des Chinolins.

$$C_{10}H_9N + C_8H_4O_3 = C_{18}H_{11}NO_2 + H_2O.$$

Auffallend war auch, dass nur ein geringer Teil des Chinolins mit dem Phtalsäureanhydrid in Reaktion trat, während der grösste Teil zurückgewonnen werden konnte.

---

[1]) B. 16, 1082.

[2]) B. 16, 297.

Das auf diese Weise wiedergewonnene Chinolin lieferte, mit Phtalsäureanhydrid behandelt eine ganz kleine Menge des gelben Farbstoffes und bei nochmaligem Versuche blieb das Chinolin ohne Einwirkung auf Phtalsäureanhydrid.

Es war somit der Beweis erbracht, dass nicht das Chilin den gelben Farbstoff erzeugte, sondern eine demselben beigemengte Base. Jacobsen und Reimer fanden, indem sie das Chinolingelb durch Salzsäure spalteten, das von Döbner und von Miller bereits synthetisch dargestellte Chinaldin.

Interessant erscheint die Entdeckungsgeschichte der Chinaldinsynthese; Döbner nnd von Miller[1]) kondensierten im Jahre 1881 in der Absicht, die Graebe-Skraup'sche Chinolinsynthese zn verallgemeinern durch den Ersatz des Glycerins durch andere mehrwertige Alkohole, ein Gemisch aus Anilin, Glycol und Nitrobenzol mit konzentrierter Schwefelsäure; die hierbei erhaltene Base erkannten sie bald darauf als α-Methylchinolin (Chinaldin) und führten den Nachweis, dass dieses noch leichter entsteht, wenn an Stelle von Glycol Acetaldehyd angewandt wird und immer sich bildet, wenn irgend welche Aldehyd liefernde Substanzen, wie Glycol, Acetal, α-Milchsäure mit Anilin kondensiert werden. In der Fortsetzung ihrer Untersuchungen klärten sie den Verlauf der Reaktion auf, gaben eine allgemeine Bildungsgleichung und ermittelten die für die Umsetzung günstigsten Versuchsbedingungen, welche wesentlich von den ursprünglich eingehaltenen abweichen. Aus der Bearbeitung eines speciellen Falles der Graebe—Skraup'schen Chinolinsynthese ent-

---

[1]) B. 17, 1698.

wickelte sich also Schritt für Schritt eine selbständige allgemeine Reaktion, die Döbner und von Miller'sche Chinaldinsynthese.

Döbner und von Miller[1]) haben ferner gefunden, dass man Chinaldin in guter Ausbeute erhält durch Erwärmen von Anilin und Paraldehyd mit rauchender Salzsäure. Auch hierbei kann die Stelle des Paraldehydes vertreten werden durch Glycol, Acetal und Milchsäure.

In naher Beziehung zu der Döbner, v. Miller'schen Chinaldinsynthese stehen die Arbeiten von Wallach und Wüsten[2]). Sie erhielten durch Erhitzen eines Gemische von Anilin, Milchsäure, Nitrobenzol und Schwefelsäure in guter Ausbeute Chinaldin.

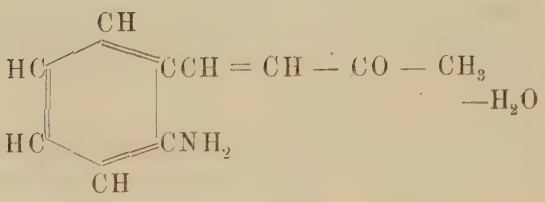
Dieselbe Base bildet sich auch in erheblicher Menge durch Kondensation von Anilin und Milchsäure mit Chlorzink ohne Zusatz eines Oxydationsmittels. Die Reaktion erklärt sich durch den Zerfall der Milchsäure in Aldehyd und Ameisensäure:

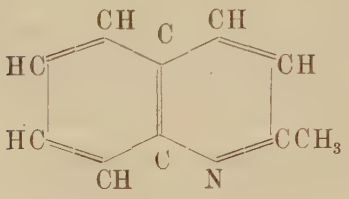
$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH = CH_3 \cdot CHO + HCOOH.$$

Was die Konstitution des Chinaldins betrifft, war die Arbeit von Drewsen[3]) ganz besonders geeignet darüber Aufschluss zu geben. Durch Reduktion des von ihm dargestellten Orthonitrobenzylidenacetons erhielt er das Orthoamidobenzylidenaceton, welches dann unter Wasserabspaltung den Ringschluss bildete nach folgender Gleichung:

---

[1]) Ber. 16, 2465.
[2]) Ber. 16, 2007.
[3]) Ber. 16, 1953.





Auf diese Weise entstand ein Methylchinolin, dass das Methyl in der α-Stellung zum Stickstoff enthielt und sich identisch mit dem Chinaldin erwies.

Isomer mit dem Chinaldin ist das γ-Methylchinolin das Lepidin.

Dasselbe wurde von Williams[1]) im Jahre 1855 durch Destillation des Cinchonins erhalten. Bei der Destillation geht zwischen 216° und 243° hauptsächlich Chinolin über, welches durch geringe Mengen Lepidin verunreinigt ist. Der Siedepunkt des Lepidins liegt bei 260°.

Bei öfterem Rectificieren zersetzte es sich unter Erniedrigung des Siedepunktes bis auf 216°, unter Bildung einer geringen Menge von Pyrrol.

Weidel[2]) hat das Lepidin durch Glühen der salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhalten.

[1]) J. 1855.

[2]) M. 3, 75.

Wird ein Gemenge der salzsauren Tetrahydrochinchoninsäure mit der dreissigfachen Menge Zinkstaub unter Darüberleiten eines mässigen Wasserstoffstromes, allmählig bis zur Rotglut erhitzt, so entweicht zunächst Wasserdampf, dann eine geringe Menge von unkondensierbaren Dämpfen und schliesslich beginnt ein schweres, lichtgelb gefärbtes Oel zu destillieren, das basisch reagiert und einen dem Chinolin ähnlichen Geruch besitzt.

Dasselbe konnte trotz öfterer Rectification nicht gereinigt werden. Die Reinigung der Base wurde durch partielle Oxydation bewerkstelligt. In die mit viel Wasser verdünnte siedend heisse Lösung des Rohdestillates in Schwefelsäure wurden kleine Portionen Chromsäure solange zugesetzt, bis beim Erhitzen noch flüchtige, pyrrolartig riechende Produkte auftraten. Die Base wurde nun unter Zusatz von Kali mit Wasserdämpfen überdestilliert. Aus dem übergehenden, milchartig getrübten Wasser schieden sich nach einiger Zeit schwere, fast farblose Oeltropfen ab. Nach öfterem Destillieren geht die Base vollkommen farblos über. Durch die Destillation der salzsauren Hydrocinchoninsäure mit Zinkstaub war zu erwarten, dass im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}NO_2 = CO_2 + C_9H_{11}N.$$

Tetrahydrochinolin gebildet werde. Durch die Analysen wurde jedoch festgestellt, dass sich nicht die oben erwähnte Verbindung gebildet hat, sondern eine Verbindung:

$C_{10}H_9N$ das Lepidin.

Die Reaktion scheint also in folgender Gleichung ihren Ausdruck zu finden:

$$C_{10}H_{11}NO_2 + H_2 = C_{10}H_9N + 2H_2O.$$

Das der neuen Base wirklich die Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ zukommt, wurde durch die Bestimmung der Dampfdichte, ferner durch Untersuchung des Platin- und Goldsalzes erwiesen. Knorr[1]) hat beim Glühen von Oxylepidin mit Zinkstaub Lepidin erhalten. Das Oxylepidin ist gegen die meisten Reduktionsmittel wie Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure widerstandsfähig, allein durch Destillation mit Zinkstaub konnte der Sauerstoff des Oxylepidins eliminiert werden.

Das Oxylepidin wurde mit der 10fachen Menge Zinkstaub innig gemischt und aus einem Glasrohr bei stark vermindertem Druck und möglicht niedriger Temperatur destilliert. In der Vorlage sammelte sich ein rotes Oel, das bei öfterem Destillieren farblos wurde und durch die Analyse die Zusammensetzung des Lepidins zeigte.

Beyer[2]) hat aus Formaldehyd oder Methylal, Aceton und Anilin γ-Methylchinolin erhalten.

Königs[3]) hat Cinchen mit 50% Essigsäure und Wasser im Einschmelzrohr 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt destillierte er mit Wasserdampf und schüttelte die Lösung mit Aether aus.

Den Aetherrückstand behandelte Königs mit alkoholischer Schwefelsäure und erhielt auf die Weise krystallisiertes Lepidinsulfat.

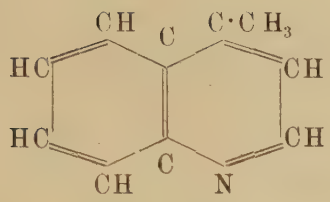
Das Lepidin hat analog dem Chinaldin die Konstitutionsformel:

---

[1]) Ann. 236, 94.

[2]) J. pr. 32, 127. B. 18, R. 559.

[3]) B. 23, 2677.



Zu den wichtigsten Reaktionen der Chinolin- und der Pyridinreihe gehören die Kondensationen, welche zwischen α-sustituierten Derivaten und Aldehyden stattfinden, und die in der 2. Gruppe zu wichtigen Verbindungen geführt haben. Ist es doch Ladenburg auf diese Weise gelungen das erste Alkaloid, das Coniin, synthetisch darzustellen.

Ladenburg[1]) erhielt aus α-Picolin und Formaldehyd das α-Picolylalkin:

$$C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH.$$

und aus α-Picolin und Aceteldehyd das α-Picolyl-methyl-alkin:

$$C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CHOHCH_3.$$

Durch Wasserabspaltung erhielt er aus diesen Basen das Vinylpyridin:

$$C_6H_4N \cdot CH = CH_2$$

und das Allylpyridin:

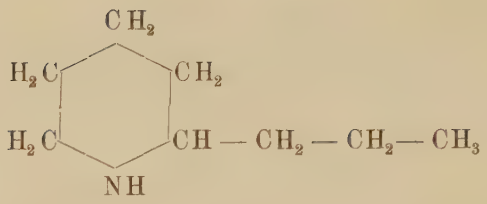
$$C_6H_4N \cdot CH = CH - CH_3.$$

Die letztere Base erhielt Ladenburg[2]) auch durch Erhitzen von α-Picolin mit Paraldehyd auf 250°. Und diese Base ergab, indem sie mit Natrium und Alkohol reduziert wurde das α-Propylpiperidin oder inaktives Coniin:

---

[1]) Ber. 19, 439. 2578. 22, 2583.

[1]) Ber. 19, 439. 2578.



Durch fraktionierte Krystallisation des rechtsweinsauren Salzes erhielt Ladenburg das Rechts-Coniin, das vollständig mit dem in der Natur vorkommenden Körper übereinstimmte.

Das Links-Coniin gewann er aus den Mutterlaugen des Rechts-Coniin-Jodcadmiumsalzes.

An diese Arbeit schliesst sich noch eine grosse Reihe von Untersuchungen Ladenburgs und seiner Schüler an.

Es zeigte sich bei den verschiedenen Kondensationen mit alkylierten Pyridin- und Chinolinbasen, dass es durchaus nicht gleichgültig ist, in welcher Stellung sich die Alkylgruppe befindet.

Die α-Stellung ist in beiden Reihen die bevorzugteste.

So sind eine grosse Zahl von Aldehyden mit α-Homologen des Pyridins und Chinolins kondensiert worden.

Die Reaktionsfähigkeit der beiden Gruppen ist verschieden, und im allgemeinen vereinigen sich die Pyridinbasen schwieriger mit Aldehyden. So ist es Königs[1]) gelungen in das Chinaldin bis 3 Moleküle Formaldehyd in die α-ständige Methylgruppe einzuführen, während α-Picolin immer nur mit 1 Molekül Aldehyd reagiert.

Die in β-Stellung des Pyridin- und Chinolinkerns befindliche Methylgruppe zeigt gar keine Reaktionsfähigkeit Aldehyden gegenüber.

[1]) Ber. 32, 223. 3599. 34, 4322.

Alle bisher gemachten Versuche β-Methylpyridin oder β-Methylchinolin mit verschiedenen Aldehyden, wie, Formaldehyd, Benzaldehyd, Chloral u. a. zu kondensieren führten zu keinen Resultaten. Die Base könnte grösstenteils wieder zurückgewonnen werden.

In der Piperidinreihe besteht ein Fall, wo ein Aldehyd sich in β-Stellung angelagert hat. Die Anlagerung erfolgte jedoch nicht wie bei den gewöhnlichen Aldehydkondensationen in der Alkylgruppe, sondern im Kern.

Von den γ-Homologen lässt sich im Gegensatz zu γ-Picolin, das γ-Methylchinolin (Lepidin) leicht kondensieren. Es wurden Versuche mit Benzaldehyd[1]), Chloral[2]), o-m-p-Oxybenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd[3]), Paraldehyd[4]), Formaldehyd[5]) erfolgreich durchgeführt.

Im Anschluss an die oben erwähnten Arbeiten über das Lepidin, versuchte ich verschiedene Aldehyde o-p-Nitrobenzaldehyd, Cuminol, Vanilin, Piperonal, Anisaldehyd damit zu kondensieren, wobei es sich zeigte, dass die Reaktionsfähigkeit des Lepidins derjenigen des Chinaldins nahesteht.

[1]) Ber. 18, 1640.
[2]) Ber. 18, 3405.
[3]) Ber. 21, 1425. 1429. 1427.
[4]) Ber. 31, 2365.
[5]) Ber. 31, 2366. 34, 4336.

Experimenteller Teil.

Ueber die Kondensation von Chinaldin mit o-Nitrobenzaldehyd.

Auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Professor Dr. Ladenburg unternahm ich es, die Einwirkung von Chinaldin auf o-Nitrobenzaldehyd zu untersuchen. 8 gr. o-Nitrobenzaldehyd, welches mir Herr Geheimrat Ladenburg in gütigster Weise zur Verfügung stellte wurden mit 7 gr. Chinaldin (von Kahlbaum, Berlin) im zugeschmolzenen Rohre 30 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet eine feste, porzellanartige Masse, das abgespaltene Wasser war in der Röhre sichtbar; beim Oeffnen war kein Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt, der sich nach dem Zerschlagen der Röhre leicht ablöste, wurde stückweise mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei er sich vollständig auflöste. Die Lösung des salzsauren Salzes wurde zur Entfernung überschüssigem Aldehyds mit Aether ausgeschüttelt. Das salzsaure Salz fiel als gelber, voluminöser Niederschlag aus. Zur Abscheidung der Base wurde das salzsaure Salz in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung mit festem Kali versetzt, worauf sich die Base abscheidet und zu Klümpchen von dunkelbrauner Farbe zusammenballt. Sie wurde abgesaugt und in Alkohol gelöst. Nach dem Kochen mit Tierkohle krystallisiert die Base aus

Alkohol in schönen, gelben, prismatischen Krystallen aus. Bei ganz langsamer Krystallisation ist es gelungen Krystalle von ziemlicher Grösse zu erhalten.

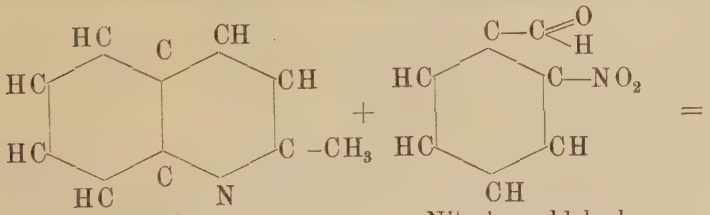
Schmelzpunkt: 103°.

Sie ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform löslich, im Wasser unlöslich. Die Ausbeute beträgt cirka 40%. Die zur Analyse genommene Substanz war aus Alkohol umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet.

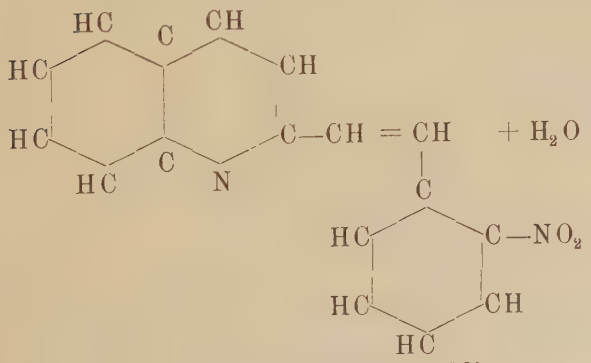
0,1900 gr. Substanz ergaben:
0,0801 gr. H_2O und
0,5116 gr. CO_2

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2$ (Mol.-Gew. = 276).	
C % = 73,91	73,43 %
H % = 4,35	4,68 %
N % = 10,14	10,26 %

Die Bildung der Base verläuft nach der Gleichung:



Chinaldin + o-Nitrobenzaldehyd =



o-Nitrobenzilidenchinaldin.

Salze des o-Nitrobenziliden-Chinaldins.

Salzsaures Salz:

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$.

(Mol.-Gew.: = 312,5).

Dasselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt, es fiel beim Erkalten in gelben, feinen, verfilzten Nadeln aus. Schmelzpunkt 253°.

Analyse:

0,1331 gr. Substanz ergaben:

$H_2O = 0{,}0512$

$CO_2 = 0{,}3205$

Berechnet für obige Formel:		Gefunden:
C %	65,28	65,62 %
H %	4,16	4,27 %

Salpetersaures Salz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$.

(Mol.-Gew.: = 339).

Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure bildet es hellgelbe, verfilzte Nadeln.

Schmelzpunkt: 178°.

Analyse:

0,1346 gr. Substanz ergaben:

$H_2O = 0{,}0516$ gr.

$CO_2 = 0{,}2985$ „

Berechnet:		Gefunden:
C %	60,18	60,43 %
H %	3,84	4,26 %

Schwefelsaures Salz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$

(Mol.-Gew.: = 374).

Erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure. Konnte nicht krystallysiert erhalten werden.

Schmelzpunkt: = 238°.

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot (HgCl_2)_3$

(Mol.-Gew. = 1438).

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Mercurichloridlösung. Es fällt sofort als hellgelber, gallertartiger Niederschlag aus. In Salzsäure ist es schwer löslich, leichter in verdünntem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in langen, gelbgrünen Nadeln auskrystallisiert.

Schmelzpunkt: = 235°.

Analyse:

0,1154 gr. Substanz ergaben:

H_2O = 0,0237 gr.

CO_2 = 0,1217 gr.

Berechnet für obige Formel:		Gefunden:
C %	28,37	28,76 %
H %	1,81	2,28 %

Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

(Mol.-Gew. = 961,8).

Das Platindoppelsalz fällt sofort als gelbbrauner Niederschlag aus, wenn man zur Lösung des salzsauren Salzes

Platinchloridlösung setzt. Es ist in Salzsäure schwer löslich. Beim Erkalten krystallisiert es in braunen, mikroskopischen Krystallen aus.

Schmelzpunkt = 223°.

Analyse: Platinbestimmung:

0,2018 gr. Substanz ergaben:

0,0406 gr. Pt.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt % 20,25	20,12 %

Golddoppelsalz:

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot)AuCl_3$.

(Mol.-Gew. = 616).

Dasselbe entsteht durch Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung als gelber, krystallinischer Niederschlag. In heissem Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure sehr schwer löslich. Leichter löslich ist es in Alkohol, aus dem es durch Umkrystallisieren in gelben, feinen, verfilzten Nadeln erhalten wurde.

Schmelzpunkt: 241° unter Zersetzung.

Analyse: Goldbestimmung:

0,2036 gr. Substanz ergaben:

0,0651 gr. Au.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au % 32,01	31,97 %

Thalliumdoppelsalz.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot TlCl_3$

(Mol.-Gew. = 623).

Dasselbe wurde erhalten durch Zufügen von Thalliumchloridlösung, (welche mir Herr Dr. Carl Renz gütigst

überlassen hatte) zur Lösung des salzsauren Salzes. Schmutzigweisser, krystallinischer Niederschlag, der in Salzsäure schwer löslich ist. In Alkohol gelöst, krystallisiert es in farbenspielenden, durchsichtigen Blättchen aus.

Schmelzpunkt = 228°.

Analyse:

0,0849 gr. Substanz ergaben:

$H_2O = 0{,}0250$

$CO_2 = 0{,}1356$

Berechnet für obige Formel:		Gefunden:
C %	43,62	43,55 %
H %	2,78	3,27 %

Das Pikrat.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

(Mol.-Gew. = 457).

Dieses wird erhalten durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu der alkoholischen Lösung der Base, wodurch es sofort ausfällt. Es ist gelb gefärbt, in Alkohol schon in der Kälte etwas löslich. Aus Methylalkohol krystallisiert es in verfilzten, gelben Nadeln aus. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren konnte das Pikrat nicht analysenrein erhalten werden.

Bromsubstitutionsprodukt.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot Br_2$.

(Mol.-Gew. = 435,9).

Da die Base eine doppelte Bindung enthält, so ist sie befähigt, zwei Atome Brom zu addieren. Die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff wird mit Brom versetzt, welches

ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Es fällt sofort ein dunkelroter Niederschlag aus. Derselbe wurde filtriert und zur Entfernung überschüssigen Broms mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Der Niederschlag ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Chloroform löslich. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, stellt er gelbe Nadeln dar, die sich bei längerem Stehen an der Luft bräunen.

Schmelzpunkt = 274°.

Die Analyse ergab:

C % = 57,07
H % = 3,64

Das Dibromid verlangt:

C % = 46,80
H % = 2,75.

Tritt aus dem Dibromid ein Molekül Bromwasserstoff aus, so erhält man ein Bromprodukt, welches 57,48 p. Ct. C und 3,099 p. Ct. H enthält. Die Resultate der Analyse stimmen mit diesen Zahlen ziemlich gut überein. Aehnliche Verhältnisse der Abscheidung von Bromwasserstoff haben E. Thorausch[1]) und Dubke[2]) beobachtet.

Erwähnen möchte ich noch, dass aus der wässrigen Lösung des Salzes mit festem Kali die Base, und mit Silbernitrat Bromsilber abgeschieden werden konnte.

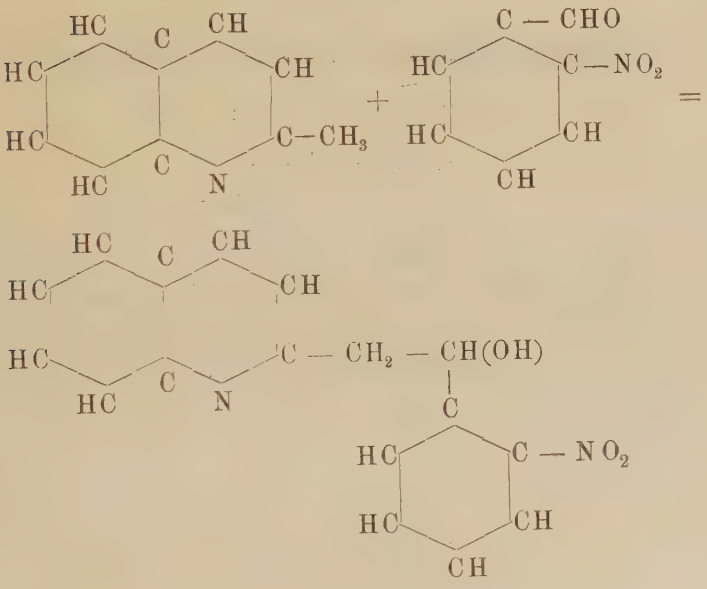
In der Absicht, das dem erhaltenen Stilbazol entsprechende Alkin darzustellen, wurden 8 gr. o-Nitrobenzaldehyd, 7 gr. Chinaldin und 7 gr. Wasser im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 85—95° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine hellbraune zum Teil krystallisierte Masse. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck vorhanden. Der Röhren-

[1]) Berichte 35, 418. [1902.]
[2]) Berichte 27, 82. [1894.]

inhalt wurde in Salzsäure gelöst, und die Lösung des salzsauren Salzes zur Entfernung überschüssigen Aldehyds mit Aether ausgeschüttelt. Zur Abscheidung der Base wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit festem Kali versetzt, worauf sich die Base in gelben Flocken abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet die Base silberglänzende Blättchen, die beim Stehen an der Luft gelb werden. In Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform ist die Base löslich, in Wasser, Aether unlöslich.

Schmelzpunkt = 168°.

Die Bildung der Base verläuft nach der Gleichung:



Analyse:

0,1643 gr. Substanz ergaben:

$H_2O = 0{,}0695$

$CO_2 = 0{,}4190.$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{17}H_{14}N_2O_3$		
C %	69,38	69,55 %
H %	4,76	4,70 %

Die Ausbeute an Alkin ist sehr schlecht. Um dieselbe etwas zu vergrössern wurde bei einem Versuche bis 105° erhitzt. Es zeigte sich hierbei, dass sich gleichzeitig Alkin und Stilbazol gebildet hat und zwar wurde letzteres aus dem festen salzsauren Salz, ersteres aus dem Filtrat abgeschieden.

Salze des o-Nitrobenziliden-Chinaldinalkin.

Salzsaures Salz:

$C_{17}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl.$

(Mol.-Gew. = 330,5).

Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure. Aus angesäuertem Wasser umkrystallisiert, scheidet es sich in weissen, feinen Nadeln aus. Das Salz ist in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt lag bei 249°.

Analyse:

0,0986 gr. Substanz ergaben:

$H_2O = 0{,}0435$ gr.

$CO_2 = 0{,}2216$ gr.

Berechnet:		Gefunden:
C %	61,72	61,30 %
H %	4,54	4,90 %

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{17}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$.

(Mol.-Gew. = 932).

Es entsteht beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Mercurichloridlösung. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert bildet es glänzende, orangerote Blättchen.

Schmelzpunkt = 185°.

Analyse:

0,1512 gr. Substanz ergaben:

H_2O = 0,0471 gr.

CC_2 = 0,2403 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C % 43,78	43,34 %
H % 3,22	3,46 %

Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

(Mol.-Gew. = 997,8).

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des salzsauren Salzes fällt nach längerem Stehen ein rotgelber, amorpher Niederschlag. In Salzsäure gelöst scheidet sich nach einiger Zeit ein rotbrauner, krystallinischer Niederschlag aus.

Schmelzpunkt = 180°.

Analyse: Platinbestimmnng:

0,1944 gr. Substanz ergaben:

0,0379 gr. Pt

Berechnet:	Gefunden:
Pt % 19,52	19,49 %

Golddoppelsalz.

$(C_{17}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2 AuCl_3$.

(Mol.-Gew. = 964,5).

Dasselbe fällt beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung als gelber Niederschlag aus. In heisser Salzsäure gelöst krystallisiert das Salz in gelben, verfilzten Nadeln aus.

Schmelzpunkt: = 132°.

Analyse: Goldbestimmung:

0,2951 gr. Substanz ergaben:

0,0622 gr. Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au % 20,45	20,60 %.

Ueber die Kondensation von Lepidin mit o-Nitrobenzaldehyd.

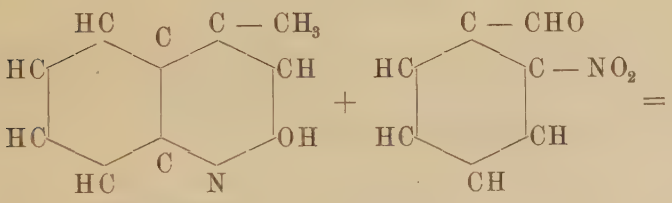
Zum Unterschiede von den γ-Homologen des Pyridins lässt sich, wie bereits in der Einleitung erwähnt, das γ-Methylchinolin leicht mit Aldehyden kondensieren. Ich versuchte die Kondensation zunächst mit o-Nitrobenzaldehyd.

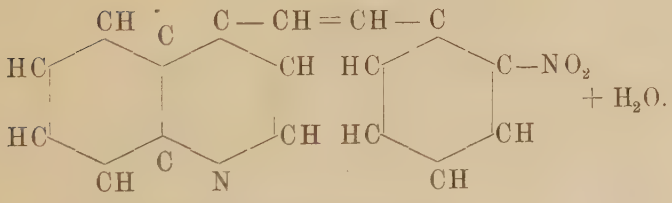
3,5 gr. Lepidin (von E. Merk, Darmstadt) wurden mit 3,8 gr. o-Nitrobenzaldehyd 8 Stunden auf 130—140° im Einschmelzrohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist hellbraun, fest und das abgespaltene Wasser in der Röhre sichtbar. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Der Inhalt der Röhre wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei er sich vollständig auflösste. Die Lösung des salzsauren Salzes wurde zur Entfernung unverbrauchten Aldehyds mit Aether ausgeschüttelt und darauf auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in hellgelben Blättchen aus.

Zur Abscheidung der Base wurde das salzsaure Salz in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit festem Kali versetzt, worauf sich die Base in gelben Flocken abschied. Dieselben wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Base wurde in Alkohol gekocht und abfiltriert. Beim Erkalten fielen prächtig farbenspielende, gelbe Blättchen aus.

Die Base ist in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol löslich. Die Ausbeute ist ziemlich gut. Schmelzpunkt = 162° C.

Die Bildung der Base verläuft nach der Gleichung:





Analyse der Base:

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde 1 mal aus Alkohol umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet.

0,1731 gr. Substanz ergaben:

0,0730 gr. H_2O

0,4692 gr. CO_2.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2$		
(Mol.-Gew. = 276)		
C %	73,91	73,92 %
H %	4,35	4,68 %

Salze des o-Nitrobenziliden-Lepidin.

Salzsaures Salz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2HCl.$

(Mol.-Gew. = 312,5).

Dasselbe wurde aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und fiel beim Erkalten in hellgelben, glänzenden Blättchen aus.

Schmelzpunkt = 257—258°.

Analyse:

0,1480 gr. Substanz ergaben:

H_2O = 0,0598 gr.

CO_2 = 0,3561 gr.

Berechnet:		Gefunden:
C %	65,28	65,62 %
H %	4,16	4,49 %

Salpetersaures Salz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3.$

(Mol.-Gew. = 339).

Dasselbe bildet aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert feine, gelbe Nadeln.

Schmelzpunkt = 178°.

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 583,3).

Es wird erhalten durch Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Mercurichloridlösung. Es ist in Salzsäure schwer löslich, leichter in Alkohol, aus dem es auch umkrystallisiert wurde. Bildet haarförmige, gelbe, verfilzte Nadeln.

Schmelzpunkt = 244° C.

Analyse:

0,1059 gr. Substanz ergaben:

H_2O = 0,0245

CO_2 = 0,1370.

Berechnet:		Gefunden:
C %	34,97	35,28 %
H %	2,23	2,57 %

Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 961,8).

Fällt beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung als gelbe, krystallinische Masse, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, gelbe, kleine Krystalle bildet.

Schmelzpunkt:

Bei 262° C. tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.

Analyse: Platinbestimmung:

0,1388 gr. Substanz ergaben:

0,0281 gr. Pt.

Berechnet:		Gefunden:
Pt %	20,25	20,25 % (!)

Golddoppelsalz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2HCl \cdot AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 616).

Es fällt beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung in gelben Flocken. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es gelbe, glänzende Blättchen.

Schmelzpunkt = 235° C.

Analyse: Goldbestimmung:

0,1381 gr. Substanz ergaben:

0,0443 gr. Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au % 32,01	32,08 %

Jodmethylat des o-Nitrobenziliden-Lepidins.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot (CH_3)J.$

(Mol.-Gew. = 417,8).

Dasselbe wurde erhalten durch Zusatz von Jodmethyl zu der in Chloroform gelösten Base. Nach mehrstündigem Stehen fielen aus der Lösung rote Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rote, haarförmige Nadeln bilden.

Schmelzpunkt = 237°.

Einwirkung von Brom auf o-Nitrobenziliden-Lepidin.

Die Base wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom versetzt, worauf sofort ein dicker, dunkelroter Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und zur Entfernung überschüssigen Broms mehrmals mit Schwefelkohlenstoff gewaschen

wurde. Der Rückstand bildete eine dunkelgelbe Masse, die in kochendem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich hellgelbe, ziemlich dicke Nadeln aus.

Schmelzpunkt = 242—44° C.

Bei 230° tritt Dunkelfärbung ein.

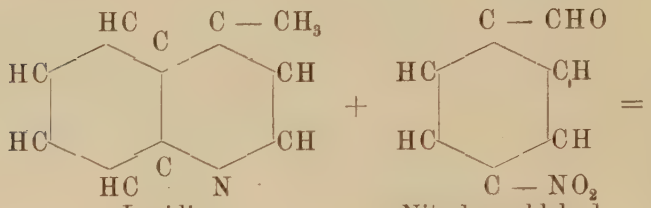
Durch die Analysen wurde festgestellt, dass abermals das wie beim o-Nitrobenziliden-Chinaldin beobachtete Abspaltungsprodukt vorlag. Ich habe dreimal versucht das Dibromid zu bekommen, erhielt aber immer den Körper von obigem Schmelzpunkt.

Ueber die Kondensation von Lepidin mit p.-Nitrobenzaldehyd.

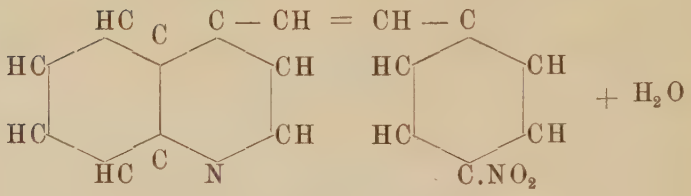
3,5 gr. Lepidin wurden mit 3,8 gr. p.-Nitrobenzaldehyd im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Röhreninhalt bildete eine feste, durchweg krystallisierte, braune Masse. Das abgespaltene Wasser war in der Röhre sichtbar. Beim Oeffnen derselben war kein Druck vorhanden. Die Reaktionsmasse wurde mit Salzsäure gekocht, wobei sich nur der geringste Teil auflöste. Die Lösung wurde filtriert, worauf das salzsaure Salz sofort als gelber, voluminöser Niederschlag ausfiel. Der grösste Teil des Röhreninhaltes blieb ungelöst zurück. Er wurde mehrmals mit Alkohol und Salzsäure gekocht, filtriert und beim Erkalten der Lösung fiel das salzsaure Salz in gelben, glänzenden Nadeln aus. Sie wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Zur Abscheidung der Base wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit festem Kali versetzt, worauf sich die Base in gelben Flocken an der Oberfläche ausschied. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stellte die Base gelbe, verfilzte Nadeln dar.

Schmelzpunkt: = 221° C.

Die Bildung der so gewonnenen Base verläuft nach folgender Gleichung:



Lepidin — p-Nitrobenzaldehyd.



p-Nitrobenziliden — Lepidin.

Die Base ist in Wasser unlöslich. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff ist dieselbe löslich.

Analyse:

0,0849 gr. Substanz ergaben:

$H_2O = 0{,}0343$

$CO_2 = 0{,}2294$

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2)$	
Mol.-Gew. = 276.	
C% 73,91	73,69%
H% 4,35	4,48%

Salze des p.-Nitrobenziliden-Lepidins.

Salzsaures Salz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2HCl.$

(Mol.-Gew. = 312,5).

Durch Auflösen der Base in viel Salzsäure fällt das salzsaure Salz beim Erkalten in gelben Nadeln aus. Es wurde aus Alkohol umkrystalliert und hatte den

Schmelzpunkt bei 272° C.

Analyse:

0,1371 gr. Substanz ergaben:

$H_2O = 0{,}0556$

$CO_2 = 0{,}3270$

Berechnet für: $C_{17}H_{12}N_2O_2HCl.$	Gefunden:
C% 65,28	65,05%
H% 4,16	4,51%.

Bromwasserstoffsaures Salz:

$C_{17}H_{12}N_2O_2HBr.$

(Mol.-Gew. 356,9)

Die Base wurde in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach kurzer Zeit fiel das bromwasserstoffsaure Salz in kleinen, gelben Nadeln aus. Dieses Salz ist in Wasser, Bromwasserstoffsäure schwer löslich. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bildet das Salz schöne, gelbe Nadeln.

Schmelzpunkt: = 297°.

Analyse:

0,1614 gr. Substanz gaben:

$H_2O = 0{,}0560$

$CO_2 = 0{,}3358$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2HBr$.	
C% 57,16	56,74%
H% 3,64	3,86%

Platindoppelsalz:

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 961,8)

Das Platinsalz fällt beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung als dunkelgelber, flockiger Niederschlag aus, der in Salzsäure, Alkohol sehr schwer löslich ist. Bei längerem Kochen des Niederschlages mit diesen Lösungsmitteln bilden sich gelbbraune mikroskopische Krystalle.

Schmelzpunkt:

Bei 270° tritt Dunkelfärbung ein, und bei 300° ist die Substanz noch nicht geschmolzen.

Analyse, Platinbestimmung:

0,1682 gr. Substanz ergaben:

0,034 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$	
Pt% 20,25	20,21%

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 895,9).

Wurde erhalten durch Zusatz von Mercurichloridlösung zur Lösung des salzsauren Salzes. Es fällt sofort ein gelber, gallertartiger Niederschlag, der in Salzsäure schwer löslich ist. Das Salz wurde aus heissem Alkohol um-

krystallisiert und bildet beim Erkalten der Lösung gelbe, mikroskopische Krystalle.

Schmelzpunkt: = 240—241°.

Bei 235° sintert das Salz.

Analyse:

0,0916 gr. Substanz ergaben:

$H_2O = 0{,}0272$

$CO_2 = 0{,}1540$

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C% 45,54	45,85%
H% 2,90	3,29%.

Golddoppelsalz:

$C_{17}H_{12}N_2O_2HCl \cdot AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 616).

Beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung fällt das Goldsalz als gelber, voluminöser Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde in Alkohol gelöst, worauf sich beim Erkalten der Lösung gelbe, kleine verfilzte Nadeln abschieden.

Schmelzpunkt: = 236°.

Analyse, Goldbestimmung:

0,1827 gr. Substanz ergaben:

0,0582 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
Au% 32,01	31,85%

Das Pikrat.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

(Mol.-Gew. = 505).

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure scheidet sich

das Pikrat sofort als gelber, voluminöser Niederschlag aus, der in Methylalkohol, Alkohol schwer löslich ist. Das Pikrat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und scheidet beim Erkalten der Lösung gelbe Nadeln ab.

Schmelzpunkt: = 287°.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,0464 gr. Substanz ergaben bei 758 mm. und 13° C. Volume N = 5,2 ccm.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
N% 13,86	13,21%.

Einwirkung von Brom auf das bromwasserstoffsaure Salz:

Zur Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes wurde Bromwasser zugesetzt. Es trat alsbald Entfärbung ein, und aus der Lösung fiel ein gelber, voluminöser Niederschlag aus. Derselbe zersetzte sich beim Umkrystallisieren.

Kondensation von Lepidin mit Cuminol.

Molekulare Mengen Lepidin und Cuminol wurden mit einer Spur Chlorzink 8 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200—210° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt eine zähflüssige, rotbraune Masse dar.

An den Wänden des Rohres haften einzelne Wassertröpfchen, ein Zeichen, dass die Reaktion unter Wasseraustritt vor sich gegangen ist. Beim Oeffnen der Röhre ist kein Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt wird mit stark verdünnter Salzsäure, da das salzsaure Salz in Salzsäure schwer löslich ist, aufgenommen und filtriert.

Die Lösung des salzsauren Salzes wird mit Aether ausgeschüttelt und auf dem Wasserbade eingeengt, worauf das

salzsaure Salz nach dem Erkalten der Lösung in feinen, gelben Nadeln ausfällt. Die Schmieren werden des öfteren mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, da sich auf diese Weise noch eine nennenswerte Menge an salzsaurem Salz gewinnen lässt. Zur Abscheidung der Base wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit festem Kali versetzt. Sie scheidet sich in schmutzigweissen Flocken ab, die abgesaugt eine zähflüssige Masse bilden, die sich nicht umkrystallisieren lässt.

Salzsaures Salz:

$C_{20}H_{19}N \cdot HCl + H_2O$.

(Mol.-Gew. = 327,5).

Nach dem Kochen mit Tierkohle und mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter heisser Salzsäure stellt das salzsaure Salz schöne, gelbe Nadeln dar, die in Salzsäure schwer in Wasser leicht löslich sind.

Schmelzpunkt: = 217°.

Bei 140° sintert die Substanz und an den Wänden des Schmelzpunktröhrchens setzen sich kleine Flüssigkeitströpfchen an.

Analyse:

0,1234 gr. Substanz ergaben:

H_2O = 0,0764 gr.

CO_2 = 0,3303 gr.

Berechnet für: $C_{20}H_{19}N \cdot HCl + H_2O$	Gefunden:
C% = 73,28	72,99%
H% = 6,42	6,88%.

Platindoppelsalz:

$(C_{20}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 955,6.)

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung. Es bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Da sich das Salz äusserst schwer umkrystallisieren lässt, wurde es aus reinen Materialien dargestellt, mehrmals gewaschen und analysiert.

Schmelzpunkt: = 242° C.

Analyse: Platinbestimmung:

0,0899 gr. Substanz ergaben:

Pt = 0,0186 gr.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{20}H_{19}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	
Pt% = 20,39.	20,69%.

Golddoppelsalz:

$C_{20}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

(Mol.-Gew. 612,8).

Beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung fällt sofort ein flockiger orangeroter Niederschlag aus, der aus heissem Alkohol umkrystallisiert orangerote, glänzende Kryställchen bildet.

Schmelzpunkt: = 178°.

Analyse: Goldbestimmung:

0,0694 gr. Substanz ergaben:

Au = 0,0225 gr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.	
Au% = 32,12	32,42%.

Lebenslauf.

Ich, Karl Loew, Sohn des verstorbenen Kaufmanns Albert Loew wurde am 27. Dezember 1876 zu Brünn in Mähren geboren. Ich besuchte zunächst die Volksschule, darauf die Landes-Oberrealschule in Brünn, wo ich im Juli 1897 die Maturitätsprüfung bestand. Vom Wintersemester 1897/98 bis Sommersemester 1899 studierte ich Chemie an der K. K. Technischen Hochschule in Brünn und seit dem Wintersemester 1899/00 dasselbe Fach an der Königlichen Universität Breslau. Das Verbandsexamen bestand ich am 11. Juli 1901, am 2. März 1903 das examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten: Baumgartner, Biermann, Cohn, Felgel †, Habermann, Hellmer, Herz, Hintze, Hönig, Kükenthal, Ladenburg, Makowsky, O. E. Meyer, Mikosch, Musil, Scholtz.

Ihnen allen spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1) Die heute bekannten Methylharnsäuren machen eine Aenderung unserer Anschauung über die Konstitution der Harnsäure nicht erforderlich.

2) Die Existenzmöglichkeit von Verbindungen mit Brückenkohlenstoffatomen ist noch nicht erwiesen.

3) Die Mineralien der Chabasit-Harmotomgruppe sind nicht als hydratisierte Feldspäthe anzusehen.